

JP2001293948

Publication Title:

INK JET RECORDING MEDIUM

Abstract:

Abstract of JP2001293948

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording medium having excellent gloss feeling and ink water resistance of a printed part after recording on a surface of the medium at a low cost. **SOLUTION:** The ink jet recording medium comprises an accepting layer containing a cationic silica obtained by polymerizing a quaternary ammonium salt compound having an ethylenic unsaturated group in a silica sol on a base material. The recording medium also comprises an accepting layer containing a cationic silica obtained by polymerizing an amine compound having an ethylenic unsaturated group in a silica sol and at least one type of polymer compound selected from the group consisting of an amine cyclized polymer, amine condensation polymer and polyamine derivative on a base material. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-293948
(P2001-293948A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-111823(P2000-111823)

(22) 出願日 平成12年4月13日 (2000. 4. 13)

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社
東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 伊藤 弘

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製
紙株式会社東雲研究センター内

(72) 発明者 澤本 英忠

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製
紙株式会社東雲研究センター内

(72) 発明者 長谷川 慎

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製
紙株式会社東雲研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録体

(57) 【要約】

【課題】 記録体表面の光沢感と記録後の印字部のインク耐水性が共に優れ、且つ安価なインクジェット記録体を提供する。

【解決手段】 基材上にエチレン性不飽和基を有する第4級アンモニウム塩化合物を、シリカゾル中で重合して得られるカチオン化シリカを受容層に含有するインクジェット記録体。また、基材上にエチレン性不飽和基を有するアミン化合物を、シリカゾル中で重合して得られるカチオン化シリカと、アミン系環化重合体、アミン系縮重合体およびポリアミン系誘導体からなる群から選択される少なくとも一種の高分子化合物とを受容層に含有するインクジェット記録体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン性不飽和基を有する第4級アンモニウム塩化合物を、シリカゾル中で重合して得られるカチオン化シリカを受容層に含有することを特徴とするインクジェット記録体。

【請求項2】 該シリカゾル中において、エチレン性不飽和基を有する第4級アンモニウム塩化合物が、シリカ100重量部に対して、0.1～40重量部であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録体。

【請求項3】 エチレン性不飽和基を有するアミン化合物を、シリカゾル中で重合して得られるカチオン化シリカと、アミン系環化重合体、アミン系縮重合体およびポリアミン系誘導体からなる群から選択される少なくとも一種の高分子化合物とを受容層に含有するインクジェット記録体。

【請求項4】 (a) 前記カチオン化シリカ中のエチレン性不飽和基を有するアミン化合物が重合したものと、アミン系環化重合体、アミン系縮重合体およびポリアミン系誘導体との重量の和が、シリカ100重量部に対して、0.1～40重量部、かつ、(b) アミン系環化重合体、アミン系縮重合体およびポリアミン系誘導体の重量の和が、エチレン性不飽和基を有するアミン化合物が重合したものの100重量部に対して、1～10000重量部であることを特徴とする請求項3記載のインクジェット記録体。

【請求項5】 アミン系環化重合体が、ジアリルジメチルアンモニウム塩のホモポリマーおよび／又はコポリマーであることを特徴とする請求項3記載のインクジェット記録体。

【請求項6】 アミン系縮重合体が、ジメチルアミン・エピクロロヒドリン縮重合体および／又はジシアジアンミド・ポリアルキレンポリアミン縮重合体であることを特徴とする請求項3記載のインクジェット記録体。

【請求項7】 ポリアミン系誘導体が、ポリアクリルポリアミン・エピクロロヒドリン反応体であることを特徴とする請求項3記載のインクジェット記録体。

【請求項8】 前記シリカゾルが、pH6以下であることを特徴とする請求項1又は請求項3記載のインクジェット記録体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はインクジェット記録体に関し、記録体表面の光沢感と記録後の印字部のインク耐水性が良好なインクジェット記録体に関する。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方式は、ノズルから高速で射出したインク液滴を、被記録材に付着させて記録する方式であり、フルカラー化が容易なことや印字騒音が低い等の特徴を有する。この方式では、インクジェットノズルに目詰まりを生じないこと、鮮やかな色調を

有すること等の条件が要求されるので、使用するインクの染料は酸性染料、直接染料が多く、必ずしも耐水性に優れた染料を選択することができないのが現状である。

【0003】 インクジェット記録用紙はインク吸収性に富むように工夫された上質紙や表面にシリカ等の多孔性顔料を塗工した塗工紙等が市販されている。これらの用紙を水などに浸けると、インクが滲み出す問題があるため、耐水性に優れたインクジェット記録用紙が強く要望されている。

【0004】 また、耐水性を向上させる目的でシリカ等の多孔性顔料とカチオンポリマーの混合液を塗工した塗工紙等が市販されているが、シリカ等の多孔性顔料とカチオンポリマーは混合時にシリカ等の多孔性顔料が凝集し粒子径が増大して記録体表面の光沢感が低下する問題がある。特に、インク定着性能が高い強カチオン性のポリマー、例えば、ジアリルジメチルアンモニウム塩ポリマー、ジメチルアミン・エピクロロヒドリン縮重合体及びポリアクリルポリアミン・エピクロロヒドリンなどは、この傾向が強い。

【0005】 光沢感を向上させる目的で、シリカ等の多孔性顔料とカチオンポリマー混合後の凝集体を長時間かけて粉碎して微粒子化する試みもされているが、完全に微粒子化することは困難であり、粉碎に要するコストも高い。その為、再度の粉碎処理を行うことなく、安価に製造でき、記録体表面の光沢感と記録後の印字部のインク耐水性が共に優れたインクジェット記録用紙のカチオン化シリカ微粒子が強く要望されている。

【0006】 また、特開平11-58942号公報には、無機微粒子とアクリル基を有するシランカップリング剤との反応によって共有結合で結合されたアクリル基を有する無機微粒子を合成し、その後、前記アクリル基を有する無機微粒子と第4級アンモニウム塩を有するモノマーを共重合することにより、結果としてシランカップリング剤を介して有機カチオンポリマーが無機微粒子に共有結合で結合して成るカチオン性無機微粒子を得る方法が記載されている。

【0007】 しかし、前記発明は高価なアクリル基を有するシランカップリング剤を使用し、且つ反応工程も複雑で工程数も多い為、得られる前記カチオン性無機微粒子の製造コストはかなり高くなるものと推測される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の問題を解決し、記録体表面の光沢感と記録後の印字部のインク耐水性が共に優れ、且つ安価なインクジェット記録体を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記課題を解決するため下記の構成を採用する。即ち、本発明の第1の発明は、「エチレン性不飽和基を有する第4級アンモニウム塩化合物を、シリカゾル中で重合して得られるカチ

オン化シリカを受容層に含有するインクジェット記録体」である。

【0010】本発明の第2の発明は、「該シリカゾル中において、エチレン性不飽和基を有する第4級アンモニウム塩化合物が、シリカ100重量部に対して、0.1～40重量部である本発明の第1の発明に記載のインクジェット記録体」である。

【0011】本発明の第3の発明は、「エチレン性不飽和基を有するアミン化合物を、シリカゾル中で重合して得られるカチオン化シリカと、アミン系環化重合体、アミン系縮重合体およびポリアミン系誘導体からなる群から選択される少なくとも一種の高分子化合物とを受容層に含有するインクジェット記録体」である。

【0012】本発明の第4の発明は、「(a) 前記カチオン化シリカ中のエチレン性不飽和基を有するアミン化合物が重合したものと、アミン系環化重合体、アミン系縮重合体およびポリアミン系誘導体との重量の和が、シリカ100重量部に対して、0.1～40重量部、かつ、(b) アミン系環化重合体、アミン系縮重合体およびポリアミン系誘導体の重量の和が、エチレン性不飽和基を有するアミン化合物が重合したものの100重量部に対して、1～10000重量部である本発明の第3の発明に記載のインクジェット記録体」である。

【0013】本発明の第5の発明は、「アミン系環化重合体が、ジアリルジメチルアンモニウム塩のホモポリマーおよび／又はコポリマーである本発明の第3の発明に記載のインクジェット記録体」である。

【0014】本発明の第6の発明は、「アミン系縮重合体が、ジメチルアミン・エピクロルヒドリン縮重合体および／又はジシアンジアミド・ポリアルキレンポリアミン縮重合体である本発明の第3に記載のインクジェット記録体」である。

【0015】本発明の第7の発明は、「ポリアミン系誘導体が、ポリアクリルポリアミン・エピクロルヒドリン反応体である本発明の第3に記載のインクジェット記録体」である。

【0016】本発明の第8の発明は、「前記シリカゾルが、pH6以下である本発明の第1又は第3の発明に記載のインクジェット記録体」である。

【0017】本発明者らは、記録体表面の光沢感と記録後の印字部のインク耐水性が共に優れ、かつ、安価なインクジェット記録体を得るために種々検討した。その結果、シリカゾルのpHが6を超えている場合、酸又はカ

チオン交換樹脂によりpHを6以下に調整すれば、シリカゾル中にエチレン性不飽和基を有する第4級アンモニウム塩化合物を容易に混合でき、その後、継続してシリカゾル中でエチレン性不飽和基を有する第4級アンモニウム塩化合物を重合することにより、シリカゾル中のシリカが凝集することなしに容易にカチオン化シリカゾルの微細粒子が得られることを見出し、本発明の第1の発明を完成させるに至った。

【0018】次に、先に従来技術で説明したような、ジアリルジメチルアンモニウム塩ポリマー、ジメチルアミン・エピクロルヒドリン縮重合体及びポリアクリルポリアミン・エピクロルヒドリンなどを前記第1発明と同様の手法を用いてシリカゾル中で重合する方法も考えられる。そこで、前記カチオン化シリカゾルの原料成分であるエチレン性不飽和基を有するアミン化合物に代えて、シリカゾル中でジアリルジメチルアンモニウムクロライド又はジメチルアミン・エピクロルヒドリンの環化重合あるいは縮重合を試みた。その結果、極めて重合効率が悪いことが判明した。また、従来技術のように、シリカゾル中にポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド水溶液又はジメチルアミン・エピクロルヒドリン縮重合体水溶液を、直接シリカゾル中に、滴下しながら混合したが、系全体がゲル化して流動性が消失し、粉碎しても初期のシリカゾル粒子径と比較して粒子径の大きいカチオン化シリカしか得られず、表面の光沢感が良好な記録体を得ることが不可能であることが判明した。

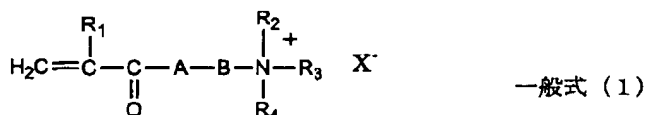
【0019】更に鋭意検討した結果、前記シリカゾル中でエチレン性不飽和基を有するアミン化合物を重合し、粒子表面がカチオン化することで、カチオン化シリカゾル中に、アミン系環化重合体、アミン系縮重合体及びポリアミン系誘導体の水溶液を滴下し、混合しても、ゲル化することなく混合できることを見出し、本発明の第2の発明を完成させるに至った。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の記録層について、以下詳細に説明する。本発明の第1の発明で用いられるエチレン性不飽和基を有する第4級アンモニウム塩化合物とは、以下に示す一般式(1)、(2)および(3)で表される化合物であるが、特にこれらに限定されるものではない。

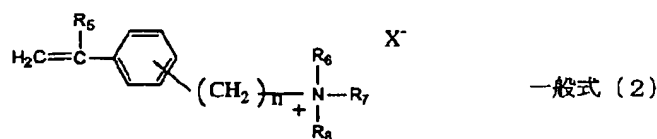
【0021】

【化1】



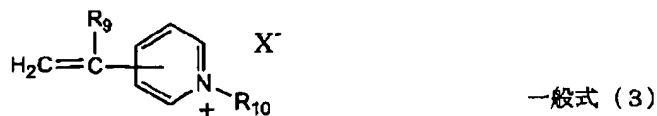
【0022】

【化2】



【0023】

【化3】

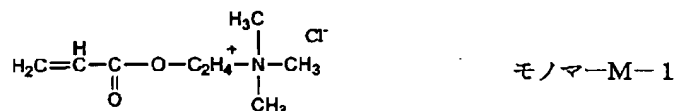


【0024】式中、 R_1 、 R_5 、 R_6 は水素原子又は $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ のアルキル基を表し、好ましくは水素原子又はメチル基である。 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{10} は、水素原子又は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ のアルキル基、ベンジル基、アリル基、アセチル基等を表し、好ましくは水素原子又はメチル基である。 A は酸素原子または窒素原子を表す。 B は2価の連結基を表し、例えばエチレン基、プロピレン基、フ

エニレン基を表す。 X^- は陰イオンを表し、例えばハロゲンイオン、アルキル硫酸イオンを表す。 n は1~4の整数を表す。
【0025】また、一般式(1)、(2)および(3)で表されるモノマーの例を以下に示す。

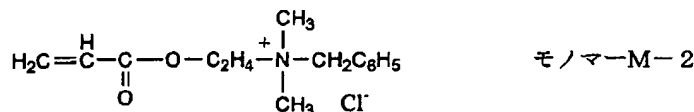
【0026】

【化4】



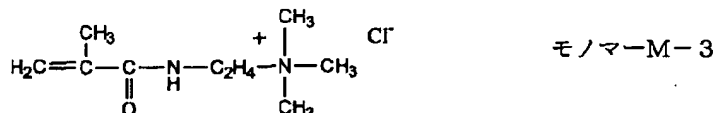
【0027】

【化5】



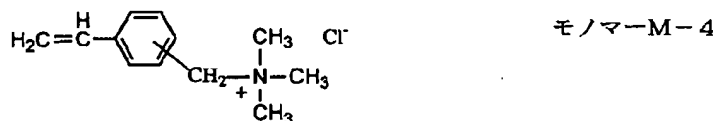
【0028】

【化6】



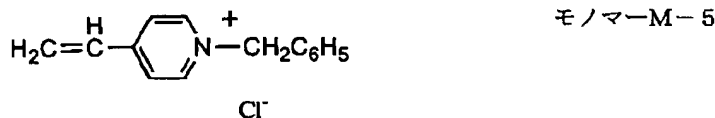
【0029】

【化7】



【0030】

【化8】



【0031】本発明の第1の発明で用いられるシリカゾルは、シリカゾルの製造方法および粒子径に、特に限定はない。粒子径の小さいシリカゾルはカチオンポリマーと混合すると凝集する傾向が強いため、本発明を粒子径の小さいシリカゾルに用いる場合、特に適している。また、シリカゾルの粒子状態については、一次粒子系、二次粒子系のどちらでも支障はない。

【0032】本発明の第1の発明で用いられるカチオン化シリカの重合には、エチレン性不飽和基を有する第4

級アンモニウム塩化合物が、シリカ100重量部に対して0.1~40重量部、好ましくは1~20重量部である。エチレン性不飽和基を有する第4級アンモニウム塩化合物の添加量が40重量部より多いと、得られるカチオン化シリカが凝集して粒子径が大きくなり、記録体表面の光沢感が低下する。さらに、カチオン化シリカ粒子間の細孔が小さくなり、インク吸収速度が得られにくく、また受容層自体の耐水性も低下する。一方、エチレン性不飽和基を有する第4級アンモニウム塩化合物が

0.1重量部より少ないと、印字後の印字部の耐水性が不足するので、水に濡れると、インクが水中に溶出して印字部が消える恐れがある。

【0033】さらに、シリカゾル中でエチレン性不飽和基を有する第4級アンモニウム塩化合物を重合する際、その他のエチレン性不飽和基を有する化合物、例えばアクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、ブトキシエチルアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、スチレン、酢酸ビニル等を共重合することもできる。

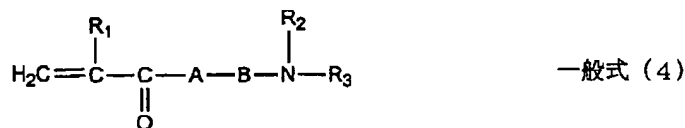
【0034】本発明で用いられる重合方法は、ラジカル重合開始剤、レドックス開始剤系で重合開始される一般的なラジカル重合法である。重合開始剤としては過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のラジカル重合開始剤を使用することができる。重合手順としては特に限

定はないが、シリカゾル中にエチレン性不飽和基を有するアミン化合物を攪拌混合し、攪拌・窒素気流下で温度を60～70℃にし、1時間程度攪拌する。その後、ラジカル重合開始剤を添加し、数時間攪拌後、重合を終了する。本発明で用いられるシリカゾルのPH領域は、pH6以下である。好ましくは、pH4以下がよい。

【0035】本発明の第3の発明で用いられるエチレン性不飽和基を有するアミン化合物としては、前記した一般式(1)～(3)の化合物が使用できる他、以下に示す一般式(4)、(5)および(6)で表される化合物も使用できる。ただし、一般式(4)～(6)で用いられるR₁～R₁₀の置換基は、前記一般式(1)～(3)で用いたものと同様の意味である。

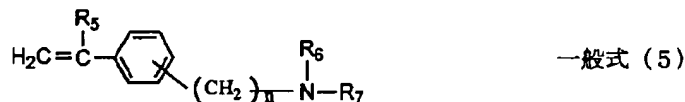
【0036】

【化9】



【0037】

【化10】



【0038】

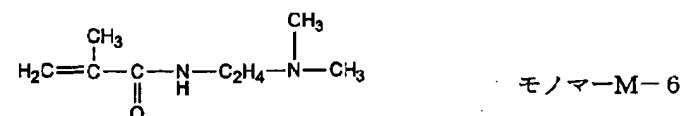
【化11】



【0039】また、一般式(4)、(5)および(6)で表されるモノマーの例を以下に示す。

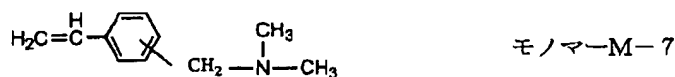
【0040】

【化12】



【0041】

【化13】



【0042】本発明の第2の発明で用いられるシリカゾルは、第1の発明のそれと同一のものが用いられる。

【0043】また、第2の発明で用いられる重合方法については、第1の発明のそれと同じである。

【0044】また、本発明の第3の発明で用いられるアミン系環化重合体、アミン系縮重合体及びポリアミン系誘導体としては、以下に例示される高分子体に限定されるものではないが、従来公知のものが用いられる。例えば、ジアリルジメチルアンモニウム塩のホモポリマーお

よびコポリマー、ジメチルアミン・エピクロヒドリン縮重合体、ジアンジアミド・ポリアルキレンポリアミン縮重合体およびポリアクリルポリアミン・エピクロヒドリン反応体である。

【0045】本発明の第4の発明で用いられるカチオン化シリカの重合には、カチオン化シリカ中のエチレン性不飽和基を有するアミン化合物重合体とアミン系環化重合体およびアミン系縮重合体およびポリアミン系誘導体の重量の和が、シリカ100重量部に対して0.1～4

0重量部、好ましくは0.3～30重量部、かつ、アミン系環化重合体、アミン系縮重合体およびポリアミン系誘導体の重量の合計比が、エチレン性不飽和基を有するアミン化合物重合体100重量部に対して1～1000重量部、好ましくは10～1000重量部である。

【0046】また、エチレン性不飽和基を有するアミン化合物重合体、アミン系環化重合体、アミン系縮重合体およびポリアミン系誘導体の合計添加量が、シリカ100重量部に対して40重量部より多いと、得られるカチオン化シリカが凝集して粒子径が大きくなり、記録層表面の光沢感が低下する。カチオン化シリカ粒子間の細孔が小さくなり、インク吸収速度が得られにくく、また受容層自体の耐水性も低下する。一方、前記添加量が0.3重量部より少ないと、印字後の印字部の耐水性が不足し、水が印字部にかかるとう印字部のインクが水に溶出して記録が消える恐れがある。

【0047】また、エチレン性不飽和基を有するアミン化合物重合体の量がシリカに対して少なすぎると、次に、アミン系環化重合体、アミン系縮重合体およびポリアミン系誘導体の添加時に以下に示す弊害が生じる。アミン系環化重合体、アミン系縮重合体およびポリアミン系誘導体添加時にゲル化が生じ、作製した記録体表面の光沢感が低下する。一方、アミン系環化重合体、アミン系縮重合体およびポリアミン系誘導体の添加量が少なすぎると、印字後の印字部の耐水性が不足し、水が印字部にかかるとう印字部のインクが水に一部溶出して記録が滲む恐れがある。

【0048】本発明で用いられるバインダー樹脂としては、前記カチオン性樹脂にもその効果があるが、それ以外にも公知の水溶性樹脂が用いられる。例えば、水溶性樹脂としてポリビニルアルコール（以下PVAと称す）、カゼイン、大豆蛋白、合成タンパク質類、でんぷん、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース及びメチルセルロース等のセルロース誘導体や、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル系重合体ラテックス、スチレン-酢酸ビニル共重合体等のなどの一般に塗工紙に用いられる公知のバインダー樹脂を用いることができる。これらの樹脂は、単独あるいは併用して用いられる。特にこれらに限定されるものではない。

【0049】本発明で用いられるカチオン化シリカとバインダー樹脂の固形分重量比は、カチオン化シリカ100重量部に対して2～100重量部、好ましくは5～50重量部である。バインダー樹脂の添加量が100重量部より多いと、カチオン化シリカ粒子間の細孔が小さくなり、インク吸収速度が得られにくい。一方、バインダー樹脂の添加量が2重量部より少ないと、記録層に大きなひび割れが起こり、画質及び印字濃度が低下する恐れ

がある。

【0050】インク定着後の耐光性を上げるために、一般的手段として行われている記録層に酸化防止剤及び紫外線吸収剤等の耐光性向上剤を、本発明の受容層中に添加することも可能である。

【0051】本発明で用いられる酸化防止剤としては、熱や酸素による酸化を防止するフェノール系、リン系、硫黄系の酸化防止剤等が挙げられる。特にこれらに限定されるものではない。例えば、フェノール系酸化防止剤としては、モノフェノール系：2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール等、ビスフェノール系：2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)等。高分子型フェノール系：1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェノール)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トコフェノール類等。硫黄系酸化防止剤としては、ジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネート等。リン系酸化防止剤としてはトリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(モノ及び/或いはジノニルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジフォスファイト等の公知のものが挙げられる。

【0052】本発明で用いられる紫外線吸収剤としては、有機系又は無機系のものが適宜選択される。これらの他に従来公知のものが用いられる。特にこれらに限定されるものではない。有機系の紫外線吸収剤としてサリチル酸系(フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート等)、ベンゾフェノン系(2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン等)、ベンゾトリアゾール系(2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール等)、シアノアクリレート系(2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート等)等のものが挙げられる。

【0053】無機系の紫外線吸収剤としては酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化チタン、酸化イットリウム等の遷移金属酸化物が適宜使用される。特にこれらに限定される

ものではない。

【0054】本発明のインクジェット記録体は、下記の各種支持体上にインク受容層を設けたものである。本発明に用いられる支持体としては、特にこれらに限定されず、透明であっても不透明であってもよい。例えば、セロハン、ポリエチレン、ポリプロピレン、軟質ポリ塩化ビニル、硬質ポリ塩化ビニル、ポリエステル等のプラスチックフィルム類、上質紙、アート紙、コート紙、キャスト塗工紙、箔紙、クラフト紙、ポリエチレンラミネート紙、含浸紙、蒸着紙、水溶性紙等の紙類、金属 фоль、合成紙などの従来公知のものが適宜使用される。

【0055】その他、一般塗工紙製造において使用される分散剤、増粘剤、消泡剤、着色剤、帯電防止剤、防腐剤等の各種助剤が適宜添加される。

【0056】塗工方法としては公知の塗布手段、例えばバーコーティング法、ロールコーティング法、ブレードコーティング法、エアナイフコーティング法、グラビアコーティング法、ダイコーティング法、カーテンコーティング法などを用いることができるが、この限りではない。

【0057】本発明に用いられる記録層の塗工量は、特に限定するものではないが、 $3\sim60\text{ g/m}^2$ 、好ましくは $10\sim50\text{ g/m}^2$ である。

【0058】本発明のインクジェット記録方法で 사용되는インクとしては、画像を形成するための色素と該色素を溶解または分散するための液媒体を必須成分とし、必要に応じて各種分散剤、界面活性剤、粘度調整剤、比抵抗調整剤、pH調整剤、防かび剤、記録剤の溶解または分散安定化剤等を添加して調整される。

【0059】インクに使用される記録剤としては直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素、分散染料、油性染料及び各種顔料等があげられるが、従来公知のものは特に制限なく使用することができる。このような色素の含有量は、液媒体成分の種類、インクに要求される特性などに依存して決定されるが、本発明におけるインクの場合も、従来のインク中におけるような配合、即ち、 $0.1\sim20$ 重量％程度の割合になるような使用で特に問題はない。

【0060】本発明で用いられるインクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトンアルコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個のアルキレングリコール類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、グリセリン、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多

価アルコールの低級アルキルエーテル類などが挙げられる。

【0061】その他、酸化防止剤及び紫外線吸収剤等を添加することも可能である。

【0062】

【実施例】以下に合成例・実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。また、例中の部及び％は特に断らない限り、水を除いた固形分であり、それぞれ重量部及び重量％を示す。

【0063】＜実施例1＞

（カチオン化シリカの調製）シリカゾルA（1次粒子径11nm、平均2次粒子径100nm、濃度20％、カチオン交換樹脂でpH4に調整）500g中に、〔化4〕で表されるカチオンモノマー（M-1）の50％水溶液20gを添加し、攪拌・窒素気流下、内温70℃まで加熱する。その後、5％過硫酸カリウム水溶液を4g添加し、5時間重合反応させた後、カチオン化シリカ（S-1）を得た。得られたカチオン化シリカ（S-1）の平均粒子径は、120nmであり、粒子の凝集は見られなかった。

【0064】（記録層用塗工液の調製）次に、上記で得られたカチオン化シリカ（S-1）100部およびPVA（商品名：PVA R-1130、クラレ社製）25部を混合し、記録層用塗工液を作製した。

【0065】（インクジェット記録シートの作製）上記の塗工液を、乾燥重量で 20 g/m^2 になるように、市販の塗工紙（商品名：OKコート、127.9g/m²、王子製紙社製）上にダイコーターで塗工し、乾燥して、本発明のインクジェット記録体を製造した。このインクジェット記録体の印字部の耐水性、記録体表面の光沢感を以下に示す方法で評価し、評価結果を表1に示した。

【0066】「インクジェット記録体の評価法」得られた記録体にインクジェットプリンター（商品名：PM-700C、EPSON社製）を用いて印字を行った。

【0067】〔耐水性評価〕印字後、24時間放置した後、水滴を落とし、1分後に水滴を拭き取り、その部分の状況を目視にて次の2段階で評価した。

○：目視で殆ど変化なし。

×：インクが完全に取れた。

【0068】〔記録体表面の光沢感評価〕記録体表面の光沢感については、ブラック、イエロー、シアンおよびマゼンタの各印字部に対して、横の角度から目視にて次の3段階で評価した。

◎：銀塩方式のカラー写真と同レベルの光沢感がある。

○：銀塩方式のカラー写真より劣るが、高い光沢感がある。

△：市販のコート紙やアート紙並みの光沢感がある。

【0069】〔ゾルの凝集評価〕ゾルの凝集について

は、目視にて次の２段階で評価した。

○：ゾルの凝集なし。

×：ゾルの凝集あり。

【0070】＜実施例２＞実施例１のカチオン化シリカの調製において、シリカゾルＡの代わりにシリカゾルＢ（一次粒子径１１nm、平均二次粒子径１００nm、濃度２０％、塩酸水溶液でpH４に調整）を、カチオンモノマー（M-１）の代わりに化合物〔化５〕で表されるカチオンモノマー（M-２）を用いて、カチオン化シリカ（S-２）を得た。それを用いた以外は、実施例１と同様の方法で本発明の記録体を製造、評価した。評価結果を表１に示した。

【0071】＜実施例３＞実施例１のカチオン化シリカの調製において、シリカゾルＡの代わりにシリカゾルＣ（平均粒径３μmの合成無定形シリカ（商品名：Nip sil HD-２、一次粒子径１１nm、日本シリカ工業社製）を塩酸水溶液でpH４に調整し、サンドグライnderにより粉碎・分散した後、圧力式ホモジナイザーでさらに粉碎・分散し、平均粒子径が７０nmになるまで粉碎・分散工程を繰り返し、濃度１０％で調製した）を、カチオンモノマー（M-１）の代わりに、〔化６〕で表されるカチオンモノマー（M-３）を用いて、カチオン化シリカ（S-３）を得た。それを用いた以外は、実施例１と同様の方法で本発明の記録体を製造、評価した。評価結果を表１に示した。

【0072】＜実施例４＞（カチオン化シリカの調製）シリカゾルＢ（一次粒子径１１nm、平均二次粒子径１００nm、濃度２０％、塩酸水溶液でpH４に調整）５００g中に、〔化１２〕で表されるカチオンモノマー（M-６）の５０％水溶液５gを添加し、攪拌・窒素気流下、内温７０℃まで加熱する。その後、５％過硫酸カリウム水溶液を４g添加し、５時間重合反応させた。次に、ジメチレンアミン・エピクロルヒドリン縮重合体２０％水溶液２５gを攪拌下添加し、本発明のカチオン化シリカ（S-４）を得た。得られたカチオン化シリカ（S-４）の平均粒子径は１２０nmであり、凝集は見られなかった。それを用いた以外は、実施例１と同様の方法で本発明の記録体を製造、評価した。評価結果を表２に示した。

【0073】＜実施例５＞（カチオン化シリカの調製）シリカゾルＡ（一次粒子径１１nm、平均二次粒子径１００nm、濃度２０％、カチオン交換樹脂でpH４に調整）５００g中に、〔化４〕で表されるカチオンモノマー（M-１）の５０％水溶液１０gを添加し、攪拌・窒素気流下、内温７０℃まで加熱する。その後、５％過硫酸カリウム水溶液を４g添加し、５時間重合反応させた。次に、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド２０％水溶液２５gを攪拌下添加し、本発明のカチオン化シリカ（S-５）を得た。得られたカチオン化シリカ（S-５）の平均粒子径は１

２０nmであり、凝集は見られなかった。それを用いた以外は、実施例１と同様の方法で本発明の記録体を製造、評価した。評価結果を表２に示した。

【0074】＜比較例１＞実施例１のカチオン化シリカの調製において、シリカゾルＡだけで、カチオン化しなかった。それを用いた以外は、実施例１と同様の方法で本発明の記録体を製造、評価した。評価結果を表１に示した。

【0075】＜比較例２＞（カチオン化シリカの調製）シリカゾルＡ（一次粒子径１１nm、平均二次粒子径１００nm、濃度２０％、カチオン交換樹脂でpH４に調整）５００g中に、カチオンポリマー（即ち、〔化４〕で表されるカチオンモノマー（M-１）の重合体、濃度２５％）５０gを添加したところ、増粘し、凝集が見られた。前記凝集体をサンドグライnderにより粉碎・分散し、平均粒子径８００nmのカチオン化シリカ（S-A）を作製した。それを用いた以外は、実施例１と同様の方法で本発明の記録体を製造、評価した。評価結果を表１に示した。

【0076】＜比較例３＞（カチオン化シリカの調製）シリカゾルＢ（一次粒子径１１nm、平均二次粒子径１００nm、濃度２０％、塩酸水溶液でpH４に調整）５００g中に、カチオンポリマー（即ち、〔化５〕で表されるカチオンモノマー（M-２）の重合体、濃度２５％）５０gを添加したところ、増粘し、凝集が見られた。前記凝集体をサンドグライnderにより粉碎・分散し、平均粒子径８００nmのカチオン化シリカ（S-B）を作製した。それを用いた以外は、実施例１と同様の方法で本発明の記録体を製造、評価した。評価結果を表１に示した。

【0077】＜比較例４＞（カチオン化シリカの調製）シリカゾルＣ（平均粒径３μmの合成無定形シリカ（商品名：Nip sil HD-２、一次粒子径１１nm、日本シリカ工業社製）を塩酸水溶液でpH４に調整し、サンドグライnderにより粉碎・分散し、平均粒子径が７０nmになるまで粉碎・分散工程を繰り返し、濃度１０％で調製した）１０００g中に、カチオンポリマー（即ち、〔化５〕で表されるカチオンモノマー（M-２）の重合体、濃度２５％）４０gを添加したところ、増粘し、凝集が見られた。前記凝集体をサンドグライnderにより粉碎・分散し、平均粒子径６００nmのカチオン化シリカ（S-C）を作製した。それを用いた以外は、実施例１と同様の方法で本発明の記録体を製造、評価した。評価結果を表１に示した。

【0078】＜比較例５＞（カチオン化シリカの調製）ジメチルアミン・エピクロルヒドリン縮重合体を添加せず、それ以外は実施例４と同様にしてカチオン化シリカ（S-D）を作製した。それを用いた以外は、実施例１と同様の方法で本発明の記

録体を製造、評価した。評価結果を表2に示した。

【0079】＜比較例6＞

（カチオン化シリカの調製）シリカゾルA（一次粒子径11nm、平均二次粒子径100nm、濃度20%、カチオン交換樹脂でpH4に調整）500g中に、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド20%水溶液を50g添加したところ、増粘し、凝集が見られた。前記凝集体をサンドグラインダーにより粉碎・分散し、平均粒子径800nmのカチオン化シリカ（S-E）を作製した。それを用いた以外は、実施例1と同様の方法で本発明の記録体を製造、評価した。評価結果を表2に示した。

【0080】＜比較例7＞

（カチオン化シリカの調製）シリカゾルB（一次粒子径11nm、平均二次粒子径100nm、濃度20%、塩酸水溶液でpH4に調整）500g中に、ジメチルアミン・エピクロロヒドリン縮重合体20%水溶液を50g添加したところ、増粘し、凝集が見られた。前記凝集体をサンドグラインダーにより粉碎・分散し、平均粒子径

800nmのカチオン化シリカ（S-F）を作製した。それを用いた以外は、実施例1と同様の方法で本発明の記録体を製造、評価した。評価結果を表2に示した。

【0081】＜比較例8＞

（カチオン化シリカの調製）シリカゾルC（平均粒径3μmの合成無定形シリカ（商品名：NipsilHD-2、一次粒子径11nm、日本シリカ工業社製）を塩酸水溶液でpH4に調整し、サンドグラインダーにより粉碎・分散し、平均粒子径が70nmになるまで粉碎・分散工程を繰り返し、濃度10%で調製した）1000g中に、ジシアンジアミド・ポリアルキレンポリアミン縮重合体20%水溶液を50g添加したところ、増粘し、凝集が見られた。前記凝集体をサンドグラインダーにより粉碎・分散し、平均粒子径600nmのカチオン化シリカ（S-G）を作製した。それを用いた以外は、実施例1と同様の方法で本発明の記録体を製造、評価した。評価結果を表2に示した。

【0082】

【表1】

	印字耐水性	記録体表面の光沢感	ゾルの凝集
実施例1	○	◎	○
実施例2	○	◎	○
実施例3	○	◎	○
比較例1	×	◎	○
比較例2	○	◎	×
比較例3	○	△	×
比較例4	○	△	×

ゾルの凝集が×のものは、再度粉碎して使用した。

【0083】

【表2】

	印字耐水性	記録体表面の光沢感	ゾルの凝集
実施例4	○	◎	○
実施例5	○	◎	○
比較例5	×	◎	○
比較例6	○	△	×
比較例7	○	△	×
比較例8	○	△	×

ゾルの凝集が×のものは、再度粉碎して使用した。

【0084】

【発明の効果】本発明は、インクジェット記録体に関し、特に印字品質を低下させることなく、記録体表面の光沢感、および印字後の印字部耐水性に優れた良好な画

質のインクジェット記録体を得られた。表1から明らかに、実施例1～3はすべての評価項目において優れていた。比較例1の印字耐水性が劣っており、比較例2～4はゾルの凝集が起り、再度粉碎して使用した

が、記録体表面の光沢感が低下したものが得られた。表2から明らかなように、シリカゾル中でカチオンモノマーを重合して得られる本発明のカチオン化シリカをインクジェット記録体の受容層中に含有させた実施例4～5はすべての評価項目において優れていた。一方、カチオンポリマーを添加していないカチオン化シリカをインク

ジェット記録体の受容層中に含有させた比較例5は印字部の耐水性が劣った。また、シリカゾルにカチオンポリマーを混合して得られる従来処方のカチオン化シリカをインクジェット記録体の受容層中に含有させた比較例6～8は記録体表面の光沢感が劣った。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FB01 FB04 FC06
2H086 BA01 BA15 BA21 BA33 BA37
BA41